

## 高性能磁気熱変換材料の開発を目指して

その他（別言語等） のタイトル	Aiming for High Performance Magnetocaloric Materials
著者	戎 修二，阿波加 淳司，藤 耕一郎
雑誌名	室蘭工業大学紀要
巻	63
ページ	33-36
発行年	2014-03-18
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10258/2827">http://hdl.handle.net/10258/2827</a>

## 高性能磁気熱変換材料の開発を目指して

その他（別言語等） のタイトル	Aiming for High Performance Magnetocaloric Materials
著者	戎 修二，阿波加 淳司，藤 耕一郎
雑誌名	室蘭工業大学紀要
巻	63
ページ	33-36
発行年	2014-03-18
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10258/2827">http://hdl.handle.net/10258/2827</a>

## 高性能磁気熱変換材料の開発を目指して

戎 修二<sup>\*1,\*2</sup>, 阿波加 淳司<sup>\*2</sup>, 藤 耕一郎<sup>\*3</sup>

## Aiming for High Performance Magnetocaloric Materials

Shuji EBISU<sup>\*1,\*2</sup>, Junji AWAKA<sup>\*2</sup>, and Koichiro FUJI<sup>\*3</sup>

(原稿受付日 平成 25 年 9 月 30 日 論文受理日 平成 26 年 1 月 24 日)

## Abstract

Specific heat measurements on single crystals of rare-earth sesquisulfide  $\alpha$ - $R_2S_3$  ( $R = \text{Pr, Nd, Sm, Gd, Tb and Dy}$ ) have been performed under applied magnetic fields in the range between 0 and 5 T. Any compound shows one or two peak(s) at magnetic transition temperature(s) in the temperature dependence of the specific heat. The values of the specific heat below the temperature of 10 K for  $\alpha$ - $\text{Gd}_2\text{S}_3$  are considerably larger than those for other  $\alpha$ - $R_2S_3$  and comparable to those for other cold storage materials. Application of magnetic field perpendicular to the  $b$ -axis of  $\alpha$ - $\text{Dy}_2\text{S}_3$  single crystal shifts the antiferromagnetic transition temperature  $T_{N1}$  toward higher temperature and decreases magnetic entropy. In this case, adiabatic demagnetization after isothermal magnetization at 12 K with a magnetic field of 5 T yields a magnetic refrigeration effect of  $\Delta T_{\text{ad}} = -5.8$  K.

Keywords : Rare-earth sesquisulfide, Magnetocaloric effect, Magnetic refrigeration, Cold storage material, Specific heat

## 1 はじめに

室蘭工業大学第 2 期中期目標期間における重点研究プロジェクト:「希土類に関連した再生可能エネルギー材料科学およびサステナブル材料開発」(略称:希土類プロジェクト)が平成 22 年に発足し、当初立ち上がった 3 タスク研究のうちの 1 つが、「高性能磁気熱変換材料の開発」タスクである。

よく知られる磁性材料の応用は、磁場による応答である磁化を利用するものや、電気と磁気の相互作用を利用するものが大半である。一方で、外部磁場は磁性体内部の磁気モーメントに作用し、磁気エントロピー変化を介して熱の移動とも関連する。このように磁気と熱量が結合する現象を磁気熱量効果(MCE; Magnetocaloric Effect)という。

磁場は磁化とエネルギー的に共役の関係にあり、これは熱力学的に気体の圧力・体積の関係と同等である。したがって、一般の冷凍機が気体の圧縮・膨張により冷却効果を得るのに対応して、ある種の磁性体に磁場を励磁・消磁することにより冷却することが可能であり、これを磁気冷凍(Magnetic Refrigeration)という。また、MCE により一般的に磁性体は磁気相転移点(温度)において比熱が先鋭な極大を示すので、磁気相転移点を跨ぐ温度上昇をもたらすためには非常に大きな熱量が必要となる。この効果が大きい物質は“冷”を蓄える蓄冷材として利用でき、冷凍機に充填する等して冷却効率を向上させることができる。本タスク研究では磁気冷凍材や蓄冷材の開発を指向している。

## 2 背景と研究指針

蓄冷材としては、磁気転移等の相転移に伴って大きな比熱ピークを生じるものが適しており、大

\*1 室蘭工業大学 しくみ情報系領域

\*2 室蘭工業大学 環境調和材料工学研究センター

\*3 室蘭工業大学 応用理化学系専攻

きな全角運動量量子数をもつ重希土類元素を含む物質が候補となり得る。10 K 程度で磁気相転移をもつ  $\alpha$  変態希土類三硫化物  $\alpha$ - $R_2S_3$  ( $R$ : 希土類元素)や希土類ホウ化物に着目し、系統的な比熱測定を行った。

磁気冷凍材に関しては動作温度を考慮することが重要であり、本タスクメンバーがもつシーズを踏まえ、(1)室温域、(2)液体窒素温度域、(3)10 K 温度域での検討を行った。

(1)室温域：室温域における磁気冷凍機は、フロンガスによるオゾン層の破壊、代替フロンガスによる地球温暖化の促進を阻むものとして期待されている。この温度域においては、室温付近に強磁性転移温度(キュリー点)  $T_C$  をもつ希土類元素 Gd が初期の頃より注目されて実機でも評価され、室温磁気冷凍システムの発展に大きな役割を担ってきた。高効率・高性能化のために種々の Gd 化合物、例えば  $Gd_5Si_2Ge_2$ <sup>(1)(2)</sup>や、非磁性の希土類元素 La を含む  $La(Fe_{1-x}Si_x)_{13}H_y$ <sup>(3)(4)</sup>あるいは希土類元素を含まない  $Mn(As_{1-x}Sb_x)$ <sup>(5)</sup>や  $MnFe(P_{1-x}As_x)$ <sup>(6)</sup>などが注目を集めて盛んに研究され、実用化に近づいている。希土類元素を用いずとも、一次相転移の大きなエントロピー変化を利用すれば高性能の冷凍機を実現できる可能性が示され、現在の一つの潮流となりつつある。後発の本タスクでは、現有のシーズである室温域で異常に大きな熱膨張率(比熱と密接に関連する物理量)を示す希土類元素 Ce を含む構造不規則系合金<sup>(7)(9)</sup>の基礎研究を進めた。

(2)液体窒素温度域：銅酸化物高温超伝導体を用いた種々のデバイスが利用されてきているが、この安定動作のためには液体窒素温度(窒素の沸点: 77 K)より数十 K 低い温度が必要であり、これを実現する低コスト・低振動・低騒音の小型磁気冷凍機が望まれる。その形成パターンからストライプ秩序と呼ばれる電荷秩序を超伝導転移に伴って起こす銅酸化物高温超伝導体に関する研究シーズ<sup>(10)</sup>があり、この転移に伴うエントロピー変化を含めた基礎研究に取り組んだ。

(3)10 K 温度域：クリーンエネルギーとして期待される水素燃料を貯蔵・輸送するためには水素を液化するのが効率的であり、10 K 程度の温度を実現する必要がある。液体ヘリウムを使用すれば、浸漬するだけでヘリウムの沸点 4.2 K 近くまで冷却することが可能であるが、ヘリウムは希少資源であり、社会情勢によっては確保がきわめて困難にもなり得る。このため、ヘリウムフリーで同等

の温度を得る小型・低コスト・低振動・低騒音の磁気冷凍機の開発が期待されている。これまで著者は前述の  $\alpha$ - $R_2S_3$  が 10 K 付近の温度で逐次磁気相転移を起こし、それに伴って種々の特異な物性応答を示すことを見出してきた<sup>(11)-(18)</sup>。この研究シーズを活かし、 $\alpha$ - $R_2S_3$  の磁気冷凍材としての可能性を探った。

$\alpha$ - $R_2S_3$  は斜方晶系結晶構造(空間群:  $Pnma$ )中に結晶学的に独立な二つの希土類サイト ( $R1, R2$ ) を有している<sup>(11)</sup>。これまでに得られた実験事実を総括すると、 $R1$  は  $b$  軸方向一次元鎖内で強磁性的、 $a$  軸方向ジグザグ鎖内で反強磁性的に秩序化する傾向が強く、 $R1$  と弱く結合した  $R2$  は距離的にはやや遠い隣接  $R2$  と複雑に作用し合うと考察される。この  $R1$ - $R2$ ,  $R2$ - $R2$  間の複雑な磁氣的相互作用が競合し、温度や磁場に対してマクロ物性が特異な応答を示すと考えられる。本報告では、 $\alpha$ - $R_2S_3$  の無磁場下および磁場中での比熱の測定結果と蓄冷材・磁気冷凍材としての可能性について議論する。

### 3 実験

市販の希土類酸化物を  $CS_2$  気流中で加熱することで  $\alpha$ - $R_2S_3$  粉末試料を得、これを原料としてヨウ素を輸送剤とした気相化学輸送法により単結晶試料を育成した。比熱は米国 Quantum Design 社製物理特性測定システム PPMS を使用し、5 T までの種々の磁場中で緩和法により測定した。

## 4 結果と考察

### 4.1 無磁場下比熱

図 1 に  $\alpha$ - $R_2S_3$  ( $R$ : Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy) 単結晶の無磁場下での比熱の温度依存性を示す。Gd, Pr 系以外の  $\alpha$ - $R_2S_3$  では 2 段の磁気相転移に伴う先鋭なピークが確認される。Tb, Dy 系に関しては磁化測定<sup>(12)(14)</sup>や中性子回折実験<sup>(19)</sup>の結果から、2 段の反強磁性転移が起きていると考えられる。Nd 系の少なくとも高温側ピークはやはり反強磁性転移によるものである。これに対して Sm 系での転移は 2 段の(弱)強磁性転移であると考えられる<sup>(16)</sup>。Pr 系では最低温の 0.36 K まで第二のピークは確認されないものの、低温での明らかな比熱の上昇から逐次的相転移があると考えられる。 $\alpha$ -Tb $_2$ S $_3$  での磁気構造解析結果<sup>(19)</sup>と他の実験事実から、これらの高温側転移では  $R1$ 、低温側転移では  $R2$  が秩序化す

ると類推される。一方で中性子回折実験<sup>(20)</sup>やエントロピー変化<sup>(21)</sup>から確認されるように、 $\alpha$ - $\text{Gd}_2\text{S}_3$ は1段の転移で Gd1, Gd2 が反強磁性秩序化する。

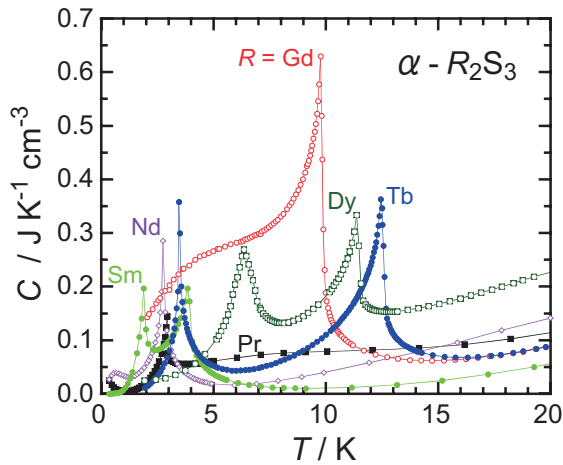


図1  $\alpha$ - $R_2S_3$  単結晶の比熱の温度依存性

図1から明らかなように、 $\alpha$ - $\text{Gd}_2\text{S}_3$ の比熱ピークは他を圧倒して大きい。多重項基底状態において  $\text{Gd}^{3+}$ の全角運動量  $J$ は  $7/2$  と比較的大きいが、 $\text{Tb}^{3+}$  ( $J=6$ )や  $\text{Dy}^{3+}$  ( $J=15/2$ )の方がさらに大きい。しかし、Gd系以外の  $J$ 多重項は結晶場によってエネルギー準位分裂し、基底項の多重度は低くなる。一方 Gd系では軌道角運動量が0であるために結晶場の影響を受けず、基底がスピン8重項であることに起因して比熱ピークが大きくなっている。さらに Gd系では転移より低温で比熱が肩をもっている。これは幾何学的フラストレーションを有する Gd2の秩序化が Gd1の自発秩序による分子場の影響で、温度低下に伴って徐々に進行していることに起因していると考えられる<sup>(21)</sup>。このため、 $\alpha$ - $\text{Gd}_2\text{S}_3$ は広い温度範囲で大きな比熱をもつ。単位体積あたりの比熱の最大値  $0.63 \text{ J K}^{-1} \text{ cm}^{-3}$  ( $T=9.8 \text{ K}$ )は蓄冷材として期待されている  $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$  (GOS)の  $1.1 \text{ J K}^{-1} \text{ cm}^{-3}$  ( $T=5.2 \text{ K}$ )よりも低い、実用化されている  $\text{Er}_3\text{Ni}$  や  $\text{HoCu}_2$  を凌駕している。 $\text{HoCu}_2$ がダブルピークでよい性能を示す温度域では値が下回るが  $\alpha$ - $\text{Gd}_2\text{S}_3$ の幅広の肩は良い特徴である。また、より大きな比熱ピークをもつ強磁性体  $\text{ErNi}$ ではなく  $\text{Er}_3\text{Ni}$ が実用化されている理由は後者が反強磁性体であり超伝導マグネットからの漏れ磁場の影響を受けにくいためであるが、その点でも反強磁性体  $\alpha$ - $\text{Gd}_2\text{S}_3$ は適している。大きな比熱を示す温度域が異なる蓄冷材を組み合わせることで冷凍機等に充填することにより高効率化が図れるため、ダブルピーク

を示す他の  $\alpha$ - $R_2S_3$ も含め、比熱特性的には蓄冷材としての可能性はある。しかし実材料としては、球状多結晶試料の作成可能性、その場合の比熱特性や熱伝導率、熱サイクルを含めた耐環境性、コスト等の検討すべき課題は数多く存在する。

#### 4.2 磁場中比熱

図2に  $\alpha$ - $\text{Dy}_2\text{S}_3$ の  $b$ 軸に対して垂直に磁場を印加した場合の(a)磁気比熱  $C_m$  および(b)磁気エントロピー  $S_m$ の温度依存性を示す。高温側転移点  $T_{N1}$ が磁場印加により顕著に高温側にシフトし、低温側転移が消失している様子が見られる。強磁性転移が磁場印加により高温側にシフトすることはよく見られることで、この傾向は磁気冷凍にとっては都合が良い。しかし、反強磁性転移は磁場印加により低温側にシフトするのが一般的である。現に他の  $\alpha$ - $R_2S_3$ では磁場の印加方向によらず転移の低温シフトが観測されるし、 $\alpha$ - $\text{Dy}_2\text{S}_3$ の  $b$ 軸に平行な磁場印加でも同様の傾向が見られる。 $\alpha$ - $\text{Dy}_2\text{S}_3$ は逐次反強磁性転移点の間  $T_{N1}$ - $T_{N2}$ で種々の特異な現象を示す<sup>(13)(14)</sup>が、 $b$ 軸に垂直な磁場に対する応答が鋭敏であることもその一つである。 $\text{Dy1}$ が反強磁性秩序化することにより、 $\text{Dy2}$ の磁場に対する応答性がよくなり、磁場によるゼーマンエネルギー低下があるために、 $T_{N1}$ が高温シフトすると考えられる。

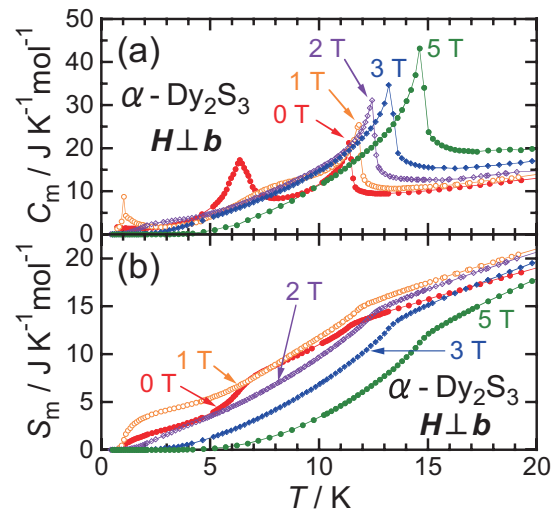


図2  $\alpha$ - $R_2S_3$  単結晶の磁場中での(a)磁気比熱と (b)磁気エントロピーの温度依存性

$T_{N1}$ の高温シフトと低温側  $T_{N2}$ での転移の消失がともに効いて、図2(b)に示すように  $C_m/T$ を測定最低温度  $0.4 \text{ K}$  から温度で積分した磁気エントロピーは磁場印加により減少している ( $|\Delta S_m| < 0$ )。励磁に永久磁石の利用を想定した磁場  $2 \text{ T}$  での  $|\Delta S_m|$



は小さいが、超伝導マグネットの利用を想定した 5 T では大きな  $|\Delta S_m|$  が確認される。12 K の等温状態で 5 T の磁場を印加し、断熱状態で消磁した場合の温度減少は、図 2(b) から  $\Delta T_{ad} = -5.8$  K と見積もられる。磁気冷凍材として接する物質から熱を奪うためには、単位体積あたりのエントロピー減少が大きい必要があるが、本系は  $Dy_2S_3$  という化学式からわかるように希土類密度が低い分不利である。しかし、 $\alpha$ - $R_2S_3$  の外場に対する特異な物性応答を利用し、磁気熱量効果を制御し得れば、外場制御という付加価値をもった磁気冷凍材が実現し得るのではないかという観点で基礎物性研究を進めている。

## 5 まとめ

希土類硫化物  $\alpha$ - $R_2S_3$  単結晶の無磁場下および磁場中比熱を測定し、 $\alpha$ - $Gd_2S_3$  の蓄冷材としての可能性、 $\alpha$ - $Dy_2S_3$  の磁気冷凍材としての可能性を見出した。しかし実材料としての優位性については、多くの検討すべき課題が残されている。 $\alpha$ - $R_2S_3$  の磁気熱量効果を外場制御する可能性についても、今後さらに検討していく。

## 謝辞

本研究の一部は JSPS 科研費 23540384 の助成を受けてなされました。

## 参考文献

- (1) V. K. Pecharsky and K. A. Gschneidner, Jr., Giant Magnetocaloric Effect in  $Gd_5(Si_2Ge_2)$ , *Phys. Rev. Lett.*, **76** (1997) p4494-4497.
- (2) V. K. Pecharsky and K. A. Gschneidner, Jr., Tunable magnetic regenerator alloys with a giant magnetocaloric effect for magnetic refrigeration from ~20 to ~290 K, *Appl. Phys. Lett.*, **70** (1997) p3299-3301.
- (3) A. Fujita, S. Fujieda, Y. Hasegawa, and K. Fukamichi, Itinerant-electron metamagnetic transition and large magnetocaloric effects in  $La(Fe_xSi_{1-x})_{13}$  compounds and their hydrides, *Phys. Rev. B*, **67** (2003) 104416(12 pages).
- (4) A. Fujita, S. Fujieda, K. Fukamichi, Y. Yamazaki, and Y. Iijima, Giant Magnetic Entropy Change in Hydrogenated  $La(Fe_{0.88}Si_{0.12})_{13}H_y$  Compounds, *Mater. Trans.*, **43** (2002) p653-655.
- (5) H. Wada, and Y. Tanabe, Giant magnetocaloric effect of  $MnAs_{1-x}Sb_x$ , *Appl. Phys. Lett.*, **79** (2001) p3302- 3304.
- (6) O. Tegus, E. Brück, K. H. J. Buschow, and F. R. de Boer, Transition-metal-based magnetic refrigerants for room-temperature applications, *Nature*, **415** (2002) p150- 152.
- (7) S. Kikegawa, T. Matsumura, S. Murayama, H. Takano, and Y. Obi, Magnetic properties of amorphous  $Mn_{100-x}Ce_x$  alloys, *Physica B*, **329-333** (2003) p1074-1076.
- (8) S. Kikegawa, Y. Amakai, K. Asano, S. Murayama, H. Takano, and Y. Obi, Specific heat of amorphous  $Mn_{100-x}Ce_x$  alloys, *J. Magn. Mag. Mater.*, **272-276** (2004) p72-74.
- (9) Y. Amakai, S. Murayama, Y. Obi, H. Takano, N. Momono, and K. Takanashi, Thermal expansion of structure-disordered heavy-fermion Ce alloys, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **80** (2011) SA057 (3 pages).
- (10) N. Momono, S. Kuribayashi, Y. Amakai, S. Murayama, S. Torii, and H. Takano, Stripe order and superconductivity in the mechanically milled  $La_{1.6-x}Nd_{0.4}Sr_xCuO_4$ , *J. Phys.: Conf. Ser.*, **400** (2012) 022077 (4 pages).
- (11) S. Ebisu, Y. Iijima, T. Iwasa, and S. Nagata, Antiferromagnetic transition and electrical conductivity in  $\alpha$ - $Gd_2S_3$ , *J. Phys. Chem. Solids*, **65** (2004) p1113-1120.
- (12) S. Ebisu, M. Gorai, K. Maekawa, and S. Nagata, Highly Anisotropic Properties of Antiferromagnetic  $\alpha$ - $Tb_2S_3$  Single Crystal, *AIP Conf. Proc.*, **850** (2006), p1237-1238.
- (13) S. Ebisu, M. Narumi, and S. Nagata, Anomalous enlargement of electrical resistivity between successive magnetic transitions in  $\alpha$ - $Dy_2S_3$ , *J. Phys. Soc. Jpn.*, **75** (2006) 085002 (2 pages).
- (14) S. Ebisu, M. Narumi, M. Gorai, S. Nagata, Successive magnetic phase transitions in  $\alpha$ - $Dy_2S_3$  single crystal, *J. Magn. Magn. Mater.*, **310** (2007) p1741-1743.
- (15) S. Ebisu, K. Koyama, H. Omote, and S. Nagata, High field magnetization processes in single crystals of  $\alpha$ - $Tb_2S_3$  and  $\alpha$ - $Dy_2S_3$ , *J. Phys.: Conf. Ser.*, **150** (2009) 042027(4 pages).
- (16) S. Ebisu, H. Omote, and S. Nagata, Drastic change of the electrical resistivity related to the novel magnetic phase transition in  $\alpha$ - $Sm_2S_3$ , *J. Phys.: Conf. Ser.*, **200** (2010) 092005(4 pages).
- (17) S. Ebisu, K. Koyama, T. Horikoshi, M. Kokita and S. Nagata, Extremely broad hysteresis in the magnetization process of  $\alpha$ - $Dy_2S_3$  single crystal induced by high field cooling, *J. Phys.: Conf. Ser.*, **400** (2012), 032010 (4 pages).
- (18) S. Ebisu, Y. Ushiki, and S. Takahashi, Specific-heat Study on Successive Magnetic Transitions in  $\alpha$ - $Dy_2S_3$  Single Crystals under Magnetic Fields, *J. Kor. Phys. Soc.*, **63** (2013) p571-574.
- (19) M. Matsuda, K. Kakurai, S. Ebisu, and S. Nagata, Successive Magnetic Phase Transitions in  $\alpha$ - $Tb_2S_3$  Studied by Neutron Diffraction Technique, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **75** (2006) 074710 (4 pages).
- (20) M. Matsuda, A. Kikkawa, K. Katsumata, S. Ebisu, and S. Nagata, Neutron Diffraction Study of  $\alpha$ - $Gd_2S_3$ , *J. Phys. Soc. Jpn.*, **74** (2005) p1412-1415.
- (21) A. Kikkawa, K. Katsumata, S. Ebisu, and S. Nagata, Phase transition of a frustrated  $\alpha$ - $Gd_2S_3$ , *J. Phys. Soc. Jpn.*, **73** (2004) p2955-2958.